

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-065460

(43)Date of publication of application : 08.03.1994

(51)Int.Cl.

C08L 27/06

C08K 5/12

C08L 75/04

(21)Application number : 04-244082

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 21.08.1992

(72)Inventor : YAMAGUCHI MASAYUKI  
ADACHI YASUNOBU

## (54) SHAPE MEMORY RESIN MATERIAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject material having excellent shape recovery performances, moldability and processability, comprising a polyvinyl chloride-based resin, a polyurethane and a plasticize by heating the material to  $\geq$  glass transition temperature.

CONSTITUTION: The objective material comprises (A) 100 pts.wt. polyvinyl chloride-based resin, (B) 10-200 pts.wt. polyurethane composed of a polyester polyol consisting of 3-methyl-1,5-pentanediol and an aromatic dicarboxylic acid and a compound containing three or more isocyanate groups such as trimer of 2,4-tolylene diisocyanate and (C) preferably 2-200 pts.wt. plasticize such as di-2-ethylhexyl phthalate.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3128981

[Date of registration] 17.11.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-65460 ✓

(43)公開日 平成6年(1994)3月8日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/06	L F M	9166-4 J		
C 0 8 K 5/12	K G Z	7242-4 J		
C 0 8 L 75/04	N G G	8620-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-244082

(22)出願日 平成4年(1992)8月21日

(71)出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72)発明者 山口 政之

三重県四日市市羽津乙129

(72)発明者 足立 康信

三重県四日市市別名3-4-1

(54)【発明の名称】 形状記憶樹脂材料

(57)【要約】

【構成】ポリ塩化ビニル系樹脂、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールとジカルボン酸からなるポリエステルポリオール、イソシアネート基を3個以上有する化合物及び可塑剤とを加熱熔融混合して得られる形状記憶材料。

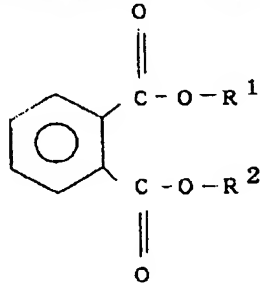
【効果】優れた成形加工性、形状回復能を有しながら、且つ形状回復温度の操作が広範囲で可能であり、コストパフォーマンスに優れる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン及び可塑剤からなり、ガラス転移温度を室温以上にもたらし得られる形状記憶材料。

【請求項 2】ポリ塩化ビニル系樹脂、3-メチルー 1, 5 ペンタンジオールと芳香族ジカルボン酸からなるポリエステルポリオール、イソシアネート基を 3 個以上有する化合物及び可塑剤とを加熱熔融混合して得られる請求



(但し  $R^1$ ,  $R^2$  は各々独立して  $C_3 \sim C_8$  の単環式炭化水素基を示す)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は優れた成形加工性、形状回復能を有しながら、且つ形状回復温度の操作が広範囲で可能であり、コストパフォーマンスに優れた形状記憶樹脂に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、形状記憶樹脂として例えば、ノルボルネン系ポリマー（特開昭 59-53528 号公報）、ポリイソプレン系ポリマー（特開昭 62-192440 号公報）、ポリウレタン系ポリマー（特開昭 61-293214 号公報）、スチレン-ブタジエン共重合体（特開昭 63-179955 号公報）などが広く知られている。これらは優れた形状記憶性能を示すもののコストが高いという欠点があった。また、成形加工性も十分に満足するものではなく、改良が望まれている。また、共役ジエンまたはエポキシ基含有モノマー等と芳香族ビニルモノマー、不飽和ニトリルモノマーまたはアクリル酸エステルモノマー等との共重合体（特開昭 60-284333 号公報）あるいはポリカプロラク톤を用いた架橋成形体（特開昭 59-11315 号公報）等も知られているが、これらの材料もコストが高く、成形加工性も満足なものではない。また、ポリエチレンを化学架橋させて成る形状記憶樹脂に関してはリサイクルが不可能であること、形状回復温度がポリエチレンの融点であるため、形状回復温度の操作が困難である事などの問題があった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、低コストで優れた形状回復性能を有し、且つ成形加工性に優れた形状記憶樹脂を提供することを目的とする。

2

項 1 に記載の形状記憶材料。

【請求項 3】ポリ塩化ビニル系樹脂、3-メチルー 1, 5 ペンタンジオールと脂肪族ジカルボン酸からなるポリエステルポリオール、イソシアネート基を 3 個以上有する化合物及び下記一般式 (1) の構造を有するフタル酸エステルを加熱熔融混合して得られる請求項 1 に記載の形状記憶材料。

## 【化 1】

(1)

## 【0004】

【課題を解決するための手段】上記のような現状に鑑み、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、ポリ塩化ビニル系とポリウレタンとの混合物からなる形状記憶樹脂材料を見出し本発明を完成するに至った。

【0005】即ち、本発明はポリ塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン及び可塑剤からなり、ガラス転移温度を室温以上にもたらし得られる形状記憶材料である。

【0006】従来までにポリ塩化ビニル系樹脂とポリウレタンとの混合物は良く知られており熱可塑性エラストマーとしての応用が着目されているが、ポリウレタンの主成分であるポリオールの分子構造を操作したり、添加する可塑剤の種類を限定することによって組成物が有するガラス転移温度が室温付近あるいはそれ以上の温度となり、形状記憶樹脂材料が得られる。こうした方法には主として以下の 2 つの方法が挙げられる。

【0007】(1) 3-メチルー 1, 5-ペンタンジオールと芳香族ジカルボン酸からなるポリエステルジオール、イソシアネート基 3 個以上有する化合物、塩化ビニル系樹脂及び可塑剤とを加熱熔融混合する方法

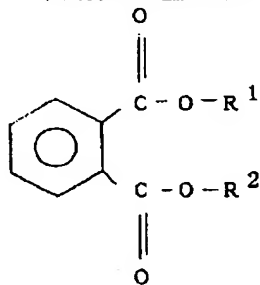
本方法ではポリオールが芳香族化合物であり、ガラス転移温度をそれほど低下させずに組成物を得ることができる。即ち室温以上の温度にガラス転移温度をもたすことが可能となる。

【0008】ここで用いることのできる芳香族ジカルボン酸は特に限定されないが、コストパフォーマンスの点から、テレフタル酸、イソフタル酸が好ましく用いられる。

【0009】このときポリオールとイソシアネート化合物との総量で表されるポリウレタンの添加量としてはポリ塩化ビニル系樹脂 100 重量部に対して 10 重量部以上 200 重量部以下が望ましい。10 重量部未満では形状記憶性能が劣り、200 重量部を超えると成形加工が

困難になることがある。

【0010】また、本方法で用いることができる可塑剤には特に制約を受けないが、塩化ビニル系樹脂との相溶性に優れた可塑剤が望ましく、このような可塑剤を用いた場合、ガラス転移温度付近での弾性率の温度依存性が著しく、ある特定の温度（ガラス転移温度に相当する）の前後での形状変化が著しいためである。このような可塑剤としては、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル（DOP）、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソオクチル、フタル酸オクチルデシル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジメチルシクロヘキシル、フタル酸ジシクロヘキシル、イソフタル酸ジ-2-エチルヘキシル等のフタル酸系可塑剤、リン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリキシレニル、リン酸2-エチルヘキシルジフェニル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル系可塑剤、ポリエステル系高分子可塑剤等が挙げら



（但し $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は各々独立して $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ の単環式炭化水素基を示す）ここで用いることのできる脂肪族ジカルボン酸は特に限定されないが、コストパフォーマンスの点から、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等

【0014】本方法においてポリウレタンの添加量はポリ塩化ビニル系樹脂100重量部に対して10重量部以上200重量部以下が望ましい。10重量部未満では形状記憶性能が劣り、200重量部を超えると成形加工が困難になることがある。

【0015】本方法ではポリオールが脂肪族化合物となるため、通常可塑剤を添加するとガラス転移温度が低下するが、一般式(1)の構造を有するフタル酸エステルはガラス転移温度をそれほど下げない特性を有し、室温以上にガラス転移温度をもたらしことが可能になる。

【0016】一般式(1)の構造を有するフタル酸エステルとは $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ が $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ の単環式炭化水素基であり、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は同一でも異なってもよく、環上の水素は他の置換基に置換されていてもよい。具体的にはフタル酸ジシクロヘキシル（DCHP）、フタル酸ジメチルシクロヘキシル（DMCHP）、フタル酸ジフェニル（DPP）等が挙げられる。

【0017】この可塑剤の添加量は組成物が目的のガラス転移温度を示すように適宜調整されるが、通常ポリ塩

れ、これらの1種または2種以上が使用できる。

【0011】また、可塑剤の添加量は組成物が目的のガラス転移温度を示すように適宜調整されるが、通常ポリ塩化ビニル系樹脂100重量部に対して2重量部以上200重量部以下で用いられる。200重量部を超えると表面にブリードが生じ、また2重量部未満では成形加工性が悪くなることもある。なお、ガラス転移温度の調整は用いるウレタンの組成及び可塑剤の添加量さらには可塑剤の種類によっても異なる。

【0012】(2) 3-メチル-1, 5-ペンタンジオールと脂肪族ジカルボン酸からなるポリエステルジオール、イソシアネート基3個以上有する化合物、塩化ビニル系樹脂および下記一般式(1)の構造を有するフタル酸エステルとを加熱熔融混合する方法

【0013】

【化2】

(1)

化ビニル系樹脂100重量部に対して2重量部以上200重量部以下で用いられる。200重量部を超えると表面にブリードが生じ、また2重量部未満では成形加工性が悪くなることもある。なお、ガラス転移温度の調整は用いるウレタンの組成及び添加量さらには可塑剤の種類によっても異なる。

【0018】ところで、本明細書中に記してある室温とは10℃から30℃の範囲を指すが、これは目的、環境によって変わり得るものである。何故ならば本発明の材料を使用するに際してその環境の温度が何度であるかが重要であるため一義的には決定できない。

【0019】本発明で用いるポリ塩化ビニル系樹脂は、塩化ビニル単独重合樹脂、塩素化塩化ビニル樹脂、塩化ビニル単量体と共重合し得るすべての単量体のうち1つ以上とランダム共重合あるいはブロック共重合して得られる塩化ビニル共重合樹脂（例えば酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体等）で、上記樹脂の単品あるいは2種類以上の混合物である。塩化ビニル樹脂の重合度は650以上10000以下、好ましくは1000以上3000以下が良い。重合度が650未満では、形状回復能が乏しく、5000を超えると成形加工が困難となるおそれがある。

【0020】また、本発明で用いるポリマーポリオールは3官能のものが含まれていても構わない。

【0021】1分子当たり水酸基を3個以上有するポリマーポリオールを製造するにはトリメチロールプロパンの様な多官能性のアルコール（トリオールなど）をポリオール製造時に加える事によって得られる。

【0022】本発明で用いる3個以上のイソシアネート基を有する化合物とは、例えば、2, 4-又は2, 6-トリレンジイソシアネート、m-又はp-フェレンジイソシアネート、1-クロロフェニレン-2, 4-ジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、メチレンビスフェニレン-4, 4'-ジイソシアネート、m-又はp-キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビスシクロヘキシルジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等のジイソシアネートの3量体、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、4-イソシアネートメチル-1, 8-オクタメチルジイソシアネート等のトリイソシアネート類もしくはポリフェニレンメタンポリイソシアネート等の多官能イソシアネート類が挙げられ、これらの1種または2種以上が使用される。

【0023】また、上記のジイソシアネート類を併用することも可能である。ただし、全イソシアネートのNCOキモル数に対するトリイソシアネートのNCOキモル数が0.25以上が望ましい。0.25未満では、架橋密度の不足により十分な性能を発揮できない。

【0024】この様なイソシアネート化合物とポリマーポリオールとからポリウレタンは製造されるが本発明の場合これらの反応比(NCO/OH)は0.3以上1.5未満が好ましい。0.3未満であると形状記憶性能が低下し、1.5を超えると加工性が低下することがある。

【0025】本発明による形状記憶材料には、その性能を極端に低下させない程度にポリ塩化ビニル樹脂に通常添加される炭酸カルシウム、タルク等に代表される無機充填材、アクリロニトリルブタジエンゴム、熱可塑性ポリウレタンエラストマーなどの改質材、三酸化アンチモンやホウ酸亜鉛に代表される難燃剤などを必要に応じて添加することができる。

【0026】この様にして得られた形状記憶材料はガラス転移温度を境にして形状記憶効果を発揮することができる。即ち、塩化ビニル樹脂の成形温度である形状Aに成形した材料をガラス転移温度以上の温度域で新たに形状Bを付与し、これを保持したままガラス転移温度より低い温度にもたらすと付与された形状Bを半永久的に保持する。またこれを再びガラス転移温度以上にもたらすと再び形状Aとなるのである。

【0027】

【実施例】以下に本発明を実施例を用いて説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 【0028】実施例1

内容積1700cc、ケーシング温度150℃のバンバリーミキサーに懸濁重合法により得られたエチレン-塩化ビニル共重合体（リュロンE-2800、東ソー（株）製）100重量部、安定剤としてステアリン酸バリウム4部、ステアリン酸亜鉛2部、アミン補足剤として日産フェロ有機化学（株）製商品名BP-331、

1.5部を仕込み一定回転速度で撹拌した。

【0029】またこれとは別に、フタル酸と3-メチル-1, 5-ペンタンジオールを縮合重合して得られる芳香族系ポリエステルポリオール（（株）クラレ製、商品名クラポールMPD/IPA、数平均分子量500）55.4重量部とDMCHP（フタル酸ジメチルシクロヘキシル）「大阪有機化学（株）製」100重量部とを混合し、これにヘキサメチレンジイソシアネートの3量体（日本ポリウレタン（株）製商品名コロネートEH）38.0重量部（NCO/OH比=0.85）、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.0078部を仕込み、1分間混合した後バンバリーミキサー投入口より流し入れた。反応及び混合時間はこれより15分間行った。

【0030】反応終了後、得られた複合体をロール成形機にかけシートにしたのち、厚みが2mmとなるように、プレス成形した。また、別途動的粘弾性測定用サンプルとして0.5mm厚のシートをプレス成形した。

#### 【0031】実施例2

DMCHPを75重量部にした以外は実施例1と同様の操作により組成物を得た。

#### 【0032】実施例3

ポリマーポリオールを27.7重量部、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体を19重量部にした以外は実施例1と同様の操作により組成物を得た。

#### 【0033】実施例4

ポリマーポリオールを96.9重量部、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体を53.1重量部（NCO/OH比=0.68）にした以外は実施例1と同様の操作により組成物を得た。

#### 【0034】実施例5

実施例1において用いたポリマーポリオールの代わりに3-メチル-1, 5-ペンタンジオールとアジピン酸とトリメチロールプロパンとを縮合重合して得られた3官能性のポリマーポリオール（（株）クラレ社製、F1010、数平均分子量1000）を62.3重量部、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体を33.1重量部（NCO/OH比=0.85）にした以外は実施例1と同様の操作により組成物を得た。

#### 【0035】実施例6

実施例1において用いたポリマーポリオールの代わりに3-メチル-1, 5-ペンタンジオールとアジピン酸及びフタル酸とを縮合重合して得られた2官能性のポリマーポリオール（（株）クラレ社製、PKA-A2、数平

7

均分子量2000)を79.1重量部、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体を14.3重量部(NCO/OH比=0.85)にし、DMCHPを50重量部にした以外は実施例1と同様の操作により組成物を得た。

#### 【0036】実施例7

DMCHPを5重量部にした以外は実施例6と同様の操作により組成物を得た。

#### 【0037】実施例8

ポリマーポリオールを42.3重量部、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体を7.7重量部(NCO/OH比=0.85)にした以外は実施例6と同様の操作により組成物を得た。

【0038】(ガラス転移温度の測定) 非共振型強制振動法に基づく測定装置である粘弾性測定アナライザーRSA II (レオメトリックス・ファーマーイースト社)を用

8

いて昇温速度2℃/min., 測定周波数10Hzにより損失係数(tanδ)が最大値を示す温度を測定し、これをガラス転移温度とした。結果を表1に示す。

【0039】(形状記憶効果の測定) 2mmの厚みを有した平板を1cm×5cmの短冊状に切りとり試験片とした。この試験片を85℃の熱水中で180度折り曲げ、即座に0℃の氷水中につける。この状態で試験片はいずれも180度折り曲げられた状態を保つ。さらにこの試験片を再び85℃の熱水中に10秒間浸す。これを再び取り出し室温まで冷却する。この時の試験片の折り曲がり角を測定し、これを残留歪(°)とした。

【0040】尚、実験の手法を図1に示す。またその結果を表1に示す。

#### 【0041】

#### 【表1】

	ガラス転移温度 (℃)	残留歪 (°)
実施例1	37	3
2	45	2
3	36	4
4	37	1
5	54	3
6	42	3
7	76	1
8	40	3

#### 【0042】

【発明の効果】以上述べた通り、本発明の形状記憶材料はポリ塩化ビニル樹脂を主体とするものであるため非常に安価で、かつ可塑剤等によって容易にガラス転移温

度を操作することができ、さらに優れた形状記憶効果を示す。

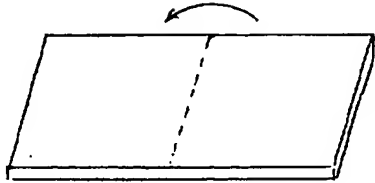
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例により得られた材料の形態記憶

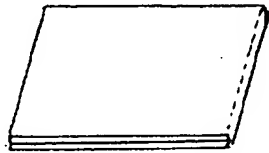
効果の測定方法を示す図である。

【図1】

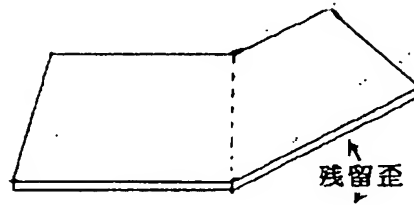
①熱水中で180°折り曲げる



②熱水から取り出し0℃氷水中で冷却



③再び85℃熱水中に10秒浸した後、室温まで冷却



図に示す残留歪を測定した